

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-137849

(43)Date of publication of application : 08.08.1984

(51)Int.Cl.

G01N 25/48

(21)Application number : 58-010569

(71)Applicant : YAZAKI CORP

(22)Date of filing : 27.01.1983

(72)Inventor : NITA HOZUMI
YASUGATA KAZUTOSHI

(54) PREPARATION OF COMBUSTIBLE DETECTING ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a gas detecting element having excellent oxidation activity to methane and lower saturated hydrocarbon, by using a catalyst obtained from tetraminepalladium chloride, tetramineplatinum chloride or a mixture thereof.

CONSTITUTION: An aqueous solution (0.5W5wt%) of tetraminepalladium chloride, tetramineplatinum chloride or a mixture thereof is allowed to impregnate a γ - alumina carrier to perform the ion exchange of said carrier. In the next step, the obtained carrier is filtered and washed by water for a time sufficient to perfectly remove a chlorine ion while the treated one is baked at about 400° C and subsequently reduced at 300° C by hydrogen to obtain a fine powdery metal palladium or platinum supported catalyst. An alumina sol binder is added to the fine powdery catalyst to form a paste which is, in turn, applied on a platinum coil, sintered and baked to convert the supporting metal catalyst to metal oxide whereupon a combustible gas detecting element is formed. Thus formed gas detecting element has excellent oxidation activity to methane and lower saturated hydrocarbon.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑬ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭59—137849

⑤ Int. Cl.³
G 01 N 25/48

識別記号

庁内整理番号
7159—2G

④ 公開 昭和59年(1984)8月8日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 可燃性ガス検知素子の製法

② 特 願 昭58—10569
② 出 願 昭58(1983)1月27日
② 発 明 者 二田穂積
北浜市於呂3064—10

② 発 明 者 安形和俊
北浜市中瀬2657の2
② 出 願 人 矢崎総業株式会社
東京都港区三田1丁目4番28号
② 代 理 人 弁理士 木村正巳 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

可燃性ガス検知素子の製法

2. 特許請求の範囲

(1) 塩化テトラアンミンパラジウム、塩化テトラアンミン白金またはこれらの混合物の水溶液をアルミナ担体粉末またはシリカーアルミナ担体粉末に含浸、イオン交換した後、得られた担持触媒を焼成、還元して貴金属を担持した触媒粉末を得、これに結合剤としてバインダー効果をもつアルミナゾルを添加してペーストとし、次に得られたペーストを白金コイル上に塗布、焼結後燃焼により担持金属を金属酸化物にかえることを特徴とする可燃性ガス検知素子の製法。

(2) ~~塩化テトラアンミンパラジウムと白金との混合物を活性成分として使用する前記第1項記載の方法。~~
塩化テトラアンミン白金との混合物を活性成分として使用する前記第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はガス漏れ警報器に使用するに連するガス検知素子の製法に関するものである。

特に本発明は、液化天然ガス(LNG)を主成分とするメタン系都市ガスの検知に高感度特性を有し、しかも経時的に検知感度が安定したしかも再現性あるガス検知素子の製法に関するものである。

従来のガス検知素子は添附図面第1図に示すように、白金線1をコイル状に巻き、これにアルミナおよびシリカーアルミナの担体をビード状に付着させた後焼結し、得られた担体2に白金、パラジウムなどの貴金属塩水溶液を含浸させた後焼成、還元して貴金属触媒を担体表面層3に担持させて製造させていた。上記方法は含浸法とよばれている。

また従来法では白金、パラジウムの貴金属塩として $PtCl_2$ 、 $PtCl_4$ 、 H_2PtCl_4 、 H_2PtCl_6 、 $PdCl_2$ 、 H_2PdCl_4 、 $PdCl_4$ などの塩化物が用いられていた。

しかしながら、従来の含浸法では水溶液に含まれる貴金属濃度、PH および担体の諸特性によつて担体金属の担持状態が相異し、また担持された貴金属粒子が数10 Åないし数100 Åと大きくまた再現性に乏しい。また従来の含浸法では担体金

属として例えば $PtCl_2$ および $PdCl_2$ などを用いてイオン交換をおこなうことは不可能である。たとえば、含浸法を採用したとしても Pt および Pd などの貴金属はアルミナ担体上に担持されず、通過過程で流失し、担体に担持される触媒量は僅かであり、しかも触媒の担持量が一定しない欠点がある。

従来法の欠点および問題点をのべれば次のようである。

- 1) メタンなどの安定な飽和炭化水素(化学構造的に安定)では酸化活性が小さく、出力電圧も小さい。
- 2) メタンおよび低級飽和炭化水素では酸化活性(出力電圧)が経時的に低下し、検知感度が安定せず、長期間に亘つて安定した検知ができない。
- 3) メタンおよび低級飽和炭化水素では酸化活性(出力電圧)に再現性が乏しい。
- 4) 出力電圧は経時的に早期に低下する。

本発明は、上記の諸欠点を排除した可燃性ガス検知素子の製法に関するものである。すなわち、

ラジウム $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ の水溶液(濃度 0.5 ~ 5 重量%)を含浸させ、98℃、約24時間浸漬してイオン交換させる。次に得られたアルミナ担持パラジウム触媒を通過し、塩素イオンが完全に消失するまで水洗後、約400℃で焼成し、次に300℃で水素還元して金属パラジウムを担持した微粉末触媒を得た。さらにこの微粉末触媒にアルミナゾルバインダーを添加してペーストを作つた。ペーストに含まれる触媒の濃度は約5~15%(重量)であつた。

次に直径50 μm の高純度白金線4を直径0.5 mmの芯線に10ないし15巻に特殊巻線機によつて巻き付け、これを第3図に示すように電気的にニッケルピンにスポットした。

次に、上記ペーストを第3図に示すように白金コイル上に塗布し、一定時間乾燥後白金線に電流を通じ、コイルの自己発熱により800℃、3時間焼結し、さらに500℃で15時間焼成して金属パラジウムを酸化パラジウムにかえてガス検知素子を得た。

塩化テトラアンミンパラジウム、塩化テトラアンミン白金またはこれらの混合物の水溶液をアルミナ担体粉末に含浸、イオン交換した後、得られた担持触媒を焼成、還元して貴金属を担持した触媒粉末を得、これに結合剤としてアルミナゾル(ペーマイトゾル)を添加してペーストとし、次に得られたペーストを白金コイル上に塗布、焼結後焼成により担持金属触媒を酸化金属にかえることを特徴とする可燃性ガス検知素子の製法に関するものである。

また、活性成分として塩化テトラアンミンパラジウムと25重量%以下の塩化テトラアンミン白金との混合物を使用することもできる。

次に本発明を添付図面にもとづいて詳細に説明する。

添付図面第2図は本発明方法で製造されたガス検知素子の一例を示すものである。

粒径10ないし50 μm の高純度アルミナを900℃で焼成し、比表面積約200 m^2/g の γ -アルミナ担体を作る。これに塩化テトラアンミンパ

上記方法で得られた検知素子は第2図および第4図に示すような断面5を有する素子であつて素子全体に触媒活性成分が均一に分布しており、触媒断面のどの部分においても一様な酸化触媒作用を示す。

さらに本発明方法によつて得られた素子では比表面積の大きい γ -アルミナ担体に触媒活性成分がイオン交換されて小さい粒径で高分散状態で担持されている。これを焼成しても触媒粒子は粒径が50 \AA 以下で触媒活性は大きく、触媒寿命も長い。

一方本発明方法で得られたガス検知素子と素子の諸特性を比較するために使用する従来の含浸法による素子の製法は次のようである。

白金コイルにアルミナ担体をビーム状に形成(焼結)させた後これを白金、パラジウムの貴金属塩例えば $PdCl_2$ 、 $PdCl_4$ 、 H_2PdCl_4 、 $PtCl_2$ 、 $PtCl_4$ 、 H_2PtCl_4 の水溶液中に浸漬後加熱、還元して素子を製造した。

実施例

上記方法で得られたガス検知素子を用い、従来の含浸法で得られたガス検知素子とその性能を比較した。

試験は、第5図に示すような配線を用い、0.3%（容量）のメタンを含む空気を用いて、36ヶ月の長期間に亘つて出力電圧（mV）を測定した。印加電圧は約2.0Vであつた。その結果は第6図に示した。この素子の出力電圧は初期で約18mVであり、通電状態で36ヶ月後も16～17mVであつた。

更に上記方法で得られたガス検知素子を用い、該素子の表面温度と出力電圧とを従来の含浸法による素子と比較し、その結果を第7図に示した。

第7図は、本発明方法によつて得られた素子は同一の素子の表面温度において0.3%（容量）のメタンを含む空気を用いた場合メタンの酸化活性が従来法によつて得られた素子よりすぐれていることを示している。

上記方法においては活性成分として塩化テトラ
×
ンパラジウム $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ 単独を使用し

たが、塩化テトラアンミンパラジウムの一部（25重量%以下）を塩化テトラアンミン白金 $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ におきかえても第6図および第7図に示すような特性を有する素子が得られた。

また担体として γ -アルミナの代りに同等の比表面積を有するシリカーアルミナを使用した場合にも同様な結果が得られた。

次に本発明の効果を説明すれば次のようである。

- 1) 第7図に示すように従来の素子は白金線抵抗値の仕様を同一にした場合でもメタンガスの酸化活性（出力電圧）が低い。一方本発明の素子では酸化活性（出力電圧）が大きい。また飽和温度（400℃）も低いため低温にて同一の酸化活性（出力電圧）が得られる。
- 2) 第6図に示すように従来の素子は3年間連続使用すればメタン出力が初期の50%以下になるが、本発明の素子では90ないし95%にとどまり、酸化活性の劣化（出力電圧の低下）が小さい。
- 3) 本発明の素子はメタン以外の他の低級飽和炭

化水素例えばイソブタン、および水素、エチルアルコールについても3年間連続使用しても酸化活性の劣化（出力電圧の低下）はいずれも5%以内であつた。

- 4) 本発明の素子はメタン、その他の低級飽和炭化水素（例えばイソブタン）、水素およびエチルアルコールについても再現性が非常にすぐれた特性を示した。

4. 図面の簡単な説明

添附図面第1図は従来のガス検知素子の断面図、第2図は本発明の素子の長手方向にそつた断面図、第3図は本発明のガス検知素子の保護キャップをはずした場合の全体図、第4図は本発明の素子の縦断面図、第5図は本発明の素子の諸特性を測定するための配線図、第6図はメタンガスについて本発明の素子の経時特性を示すグラフ、第7図はメタンガスについて本発明の素子の表面温度（℃）と出力電圧（mV）との関係を示すグラフである。

図において、

1、4・・・白金線、2・・・アルミナ担体、3・・・

担体表面における触媒層、5・・・アルミナ担持触媒、R・・・比較素子（本発明の素子を金網キャップでシールし、ガスが入らないような構造にしたもの）、S・・・本発明のガス検知素子（金網キャップでガスが入り検知できる構造にしたもの）、V・・・出力電圧。

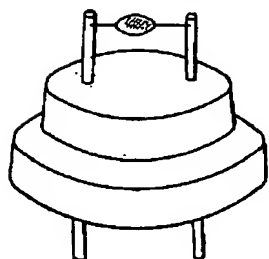
第1図



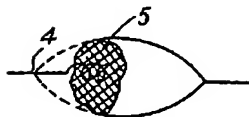
第2図



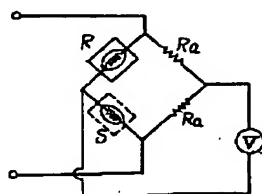
第3図



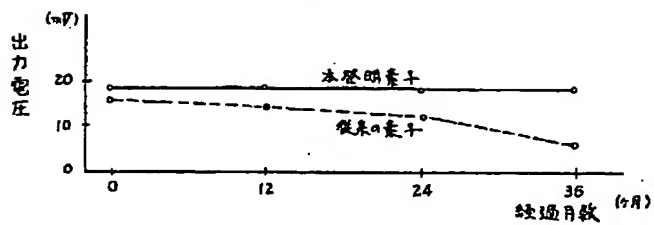
第4図



第5図



第6図



第7図

